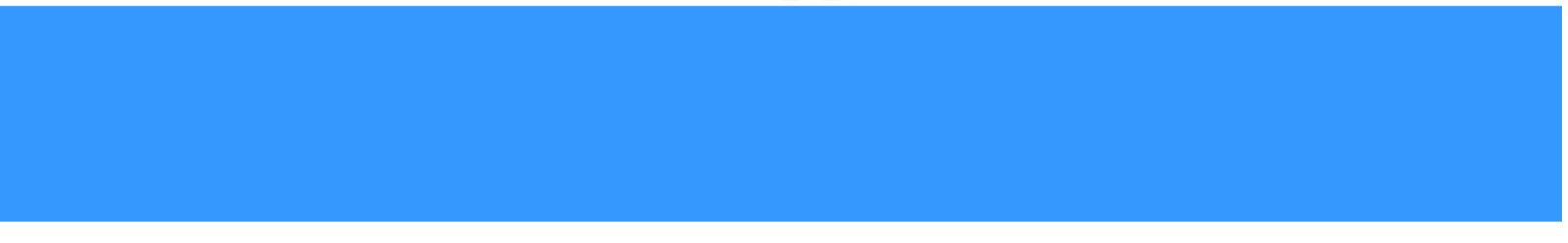


**Universidade de Brasília – UnB
Instituto de Química – IQ
Curso de Bacharelado em Química Tecnológica**

**Síntese e Caracterização de Materiais Baseados em Heteropoliácido
para Aplicação em Catálise**

**Autora: Sthéfany Thays G. S. de Oliveira
Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo**

**Brasília, DF
2020**



Sthéfany Thays G. S. de Oliveira

**Síntese e Caracterização de Materiais Baseados em Heteropoliácido para
Aplicação em Catálise**

Trabalho de conclusão de curso submetido ao curso de graduação em Química Tecnológica da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Dr. Julio Lemos de Macedo

**Brasília, DF
2020**

Oliveira, Sthéfany Thays G. S. de

Síntese e Caracterização de Materiais Baseados em Heteropoliácido para Aplicação em Catálise / Oliveira, Sthéfany Thays G. S. de. Brasília: UnB, 2020. 44 p.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília, Instituto de Química, Brasília, 2020. Orientação: Dr. Julio Lemos de Macedo.

1. Catálise. 2. Heteropoliácido. 3. Esterificação. 4. Biodiesel. 5. Química Fina.

I. de Macedo, Julio Lemos.

CDU Classificação

Sthéfany Thays G. S. de Oliveira

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química Tecnológica do Instituto de Química da Universidade de Brasília, em 08/12/2020 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo:

Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo, IQ/UnB
Presidente

Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva, IQ/UnB
Membro Titular

Prof^a. Dr^a. Grace Ferreira Ghesti, IQ/UnB
Membro Titular

Brasília, DF
2020

SUMÁRIO

SUMÁRIO	5
AGRADECIMENTOS	7
RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE ABREVIATURAS	10
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	12
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. ESTADO DA ARTE.....	14
2.1. Heteropoliácidos.....	14
2.2. Reações de Esterificação.....	16
2.3. Catálise Heterogênea.....	18
2.4. Biodiesel no Brasil.....	20
2. OBJETIVOS.....	28
3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
4. EXPERIMENTAL.....	29
4.1. REAGENTES.....	29
4.2. SÍNTESE DO CATALISADOR BASEADO EM ZIRCÔNIO(IV) E HPW.....	29
4.3. IMPREGNAÇÃO DA RESINA COM HPW.....	29
4.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	30
4.4.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	30
4.4.2. Análise Elementar por CHN.....	30
4.4.3. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX).....	30
4.4.4. Análise Térmica (TG/DTG).....	30
4.5. REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.....	30
4.5.1. Quantificação da Reação.....	31
5. RESULTADOS & DISCUSSÃO.....	33
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	33
5.1.1. Caracterização do Material ZrPW.....	33
5.1.2. Caracterização da Resina de troca Iônica.....	35
5.2. TESTES CATALÍTICOS.....	36
5.2.1. Esterificação do Ácido Acético.....	36

5.2.2 Esterificação do Ácido Oleico	37
6. CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS	40
7. REFERÊNCIAS.....	42

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Suzana e Edivan, ao meu irmão, Íthalo Fabrício, avós, Maria e Vitória e demais familiares, por me apoiarem desde o início de minha carreira acadêmica, cada um à sua maneira, me apoiando e acreditando no meu potencial.

Ao meu noivo, Paulo Junior, pela companhia diária, pela paciência e apoio em cada momento compartilhado e pelo seu jeito único de me trazer paz e alegria.

À minha amiga, Sara Rodrigues, que a vida acadêmica me trouxe, que esteve comigo diariamente por anos, me apoiou e compartilhou diversos estresses e alegrias.

Ao professor Dr. Júlio Lemos de Macedo, um excelente orientador, por me dar a oportunidade de aprender sobre catálise por meio da iniciação científica. Sou grata pela paciência e dedicação com todos os seus alunos.

Aos meus amigos de curso, Daniele Renata, Juliana Corcino e Rafael Castro, que estiveram comigo desde o início. Sou grata pelo carinho de vocês e pelos diversos momentos de apoio, descontração e conhecimentos compartilhados.

Ao pessoal do LASIB, ao nosso grupo de pesquisa, em especial aqueles que me acompanharam nos anos de iniciação científica.

À UnB e ao Instituto de Química, pela oportunidade de fazer parte deste grupo de estudantes, pela estrutura, equipamentos e professores qualificados que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

À Deus por saúde, perseverança e paciência para chegar até aqui.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, estudou-se a síntese e caracterização de materiais à base do heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) para aplicações em reações de esterificação. Os catalisadores preparados foram uma resina de troca iônica impregnada com HPW (identificado como R-HPW) e um material derivado da interação de uma solução de contendo um *cluster* de Zr(IV) e HPW (identificado como ZrPW). A análise elementar deste último apresentou a fórmula $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]_{2,747}H_{2,024}(PW_{12}O_{40})_8$ e análises por FTIR indicaram que a estrutura primária do HPW (ânion de Keggin) foi mantida após a síntese. A atividade catalítica do ZrPW foi avaliada na reação de esterificação do ácido acético com álcool benzílico, onde foram variados os parâmetros razão molar (ácido:álcool), quantidade de catalisador, temperatura e tempo. As condições ideais foram 20% m/m de catalisador, temperatura de 100°C e excesso de álcool (1:2), resultando numa conversão de 100% após 1 h. As condições de síntese realizadas para o material R-HPW resultaram numa impregnação de 17% (m/m) de HPW. A aplicação do catalisador na reação de esterificação do ácido oleico com etanol resultou numa conversão de 93,3% após 1 h, utilizando razão molar de 1:6 (ácido:álcool), 20% de catalisador e temperatura de 100 °C. Nas mesmas condições, a resina pura (identificada como R) apresentou 58,2% de conversão após 3 h. Os resultados obtidos neste trabalho indicam uma grande potencialidade na aplicação desses materiais como catalisadores em reações de esterificação.

Palavras-chave: Catálise; Heteropoliácido; Esterificação; Biodiesel; Química Fina.

ABSTRACT

In this work, we studied the synthesis and characterization of materials based on $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW) for esterification reactions. The catalysts were an ion exchange resin impregnated with HPW (identified as R-HPW) and a material obtained from the interaction of a Zr(IV) cluster and HPW in aqueous solution (identified as ZrPW). The latter presented the formula $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]_{2,747}\text{H}_{2,024}(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_8$, determined from elemental analysis, and FTIR spectra indicated that the primary structure of HPW (Keggin anion) was maintained after the synthetic procedure. The activity of ZrPW was evaluated in the esterification reaction of acetic acid with benzyl alcohol, where the parameters molar ratio (acid to alcohol), catalyst amount, temperature and time were varied. The best conditions were 20 wt.% of catalyst, temperature of 100 °C and alcohol excess (molar ration of 1:2), resulting in a 100% conversion after 1 h. The synthesis conditions performed for the R-HPW material resulted in an impregnation of 17 wt.% of HPW. The catalyst application in the esterification reaction of oleic acid with ethanol resulted in a conversion of 93.3% after 1 h when a molar ratio of 1:6 (acid:alcohol), 20 wt.% of catalyst and temperature of 100 °C were used. Under the same conditions, the pure resin (identified as R) showed 58.2% conversion after 3 h. The results obtained in this work indicate that these materials showed great potential for applications as catalysts in esterification reactions.

Keywords: Catalysis; Heteropolyacid; Esterification; Biodiesel; Fine Chemistry.

LISTA DE ABREVIATURAS

AGL ou AGLs	Ácidos graxos livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BzOH	Álcool Benzílico
DVB	Divinilbenzeno
DTG	Termogravimetria Derivada
DRX	Difração de Raios X de Pó
FRX/EDX	Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
HAc	Ácido Acético
HPA ou HPAs	Heteropoliácidos
HPANs	Heteropoliânions (HPANs)
HPW	Ácido Fosfotungstíco ($H_3PW_{12}O_{40}$)
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
POMs	Polioxometalatos
RTIs	Resinas de Troca Iônica
TAGs	Triacilgliceróis ou triglicerídeos
TG	Termogravimetria

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 - Estrutura do ânion de Keggin do $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (estrutura primária): O_a, O_b, O_c e O_d mostram os quatro tipos de oxigênio na estrutura.².....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 2 - Reação de esterificação de Fischer.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 3 - Mecanismo da reação de esterificação de Fischer catalisado por ácido, adaptado da referência [8]: (a) formação do intermediário tetraédrico, (b) decomposição do intermediário tetraédrico.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 4 - Protonação do grupo carbonila de materiais graxos por um ácido de Brønsted-Lowry.¹⁰</i>	<i>18</i>
<i>Figura 5 - Estrutura de uma resina trocadora de íons de poliestireno com ligações cruzadas. Resinas similares apresentam a substituição dos grupos $-SO_3^-H^+$ por grupos $-COO^-H^+$, $-NH_3^+OH^-$ e $-N(CH_3)_3^+OH^-$, adaptado da referência [32].....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 6 - Representação gráfica da produção de biodiesel anual do Brasil de 2005 a 2019.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 7 – Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras: (i) saturados (a, palmítico 16:0 e b, 18:0); (ii) insaturados (c, oleico 18:1 d, linoleico 18:2 e e, linolênico 18:3).²³</i>	<i>25</i>
<i>Figura 8 – Sistema dos testes catalíticos na reação de esterificação, adaptado da referência [35].</i>	<i>31</i>
<i>Figura 9 – Cluster tetrâmico $[Zr_4(H_2O)_{16}(OH)_8]^{8+}$ modificado de Hennig e colaboradores.³⁸</i>	<i>33</i>
<i>Figura 10 – Espectro de FTIR das amostras ZrPW e HPW.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 11 – Variação dos parâmetros de temperatura e de quantidade de catalisador para o material de zircônio(IV).....</i>	<i>37</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Evolução do percentual de teor de biodiesel presente no diesel fóssil no Brasil.¹⁴</i>	21
<i>Tabela 2 – Composição química em ácidos graxos de óleos vegetais (%).²⁵</i>	26
<i>Tabela 3 – Porcentagem teórica e experimental para o material ZrPW1.</i>	34
<i>Tabela 4 – Análise elementar da Resina R.⁴²</i>	35
<i>Tabela 5 – Conversão do catalisador ZrPW1 nas razões molares 1:1, 1:2 e 2:1 (HAc:BzOH), a 60°C, utilizando 10% de catalisador em 60 min de reação de esterificação do ácido acético com álcool benzílico.</i>	36
<i>Tabela 6 - Conversão utilizando a Resina R como catalisador, na razão molar fixa de 1:6 (óleo:álcool), utilizando 10% de catalisador em 60 min de reação de esterificação do ácido oleico com etanol.</i>	38
<i>Tabela 7 - Conversão utilizando a Resina R como catalisador, na razão molar fixa de 1:6 (óleo:álcool), utilizando 20% de catalisador em reação de esterificação do ácido oleico com etanol a 100 °C.</i>	38

1. INTRODUÇÃO

Dentre os inúmeros catalisadores reportados na literatura, a aplicação de heteropoliácidos (HPAs) se destaca devido às propriedades como, forte acidez de Brønsted, alta solubilidade em água e em solventes orgânicos oxigenados, alta estabilidade térmica no estado sólido, capacidade de catalisar reações de oxirredução, *etc.* Uma de suas desvantagens é o fato de possuir uma baixa área superficial. Para solucionar este problema, muitas vezes os HPAs são suportados em outros materiais ou transformados em sais insolúveis, aumentando sua área superficial e, conseqüentemente, sua atividade catalítica.

Reações de esterificação consistem na reação de um ácido carboxílico com um álcool resultando em um éster e água. Estas reações podem ser catalisadas por ácidos, como por exemplo, o ácido sulfúrico (H_2SO_4). No entanto, ele atua como catalisador homogêneo e não pode ser recuperado ao final do processo, além de requerer uma etapa de neutralização. Diante disto, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para reações de esterificação podem ser processos alternativos para a produção de importantes ésteres comerciais. Por exemplo, o biodiesel (ésteres de ácidos graxos de cadeia longa) pode ser obtido à partir da esterificação de matérias primas ricas em ácidos graxos livres (AGLs) como a borra ácida. Este, é o principal subproduto da indústria de refino de óleos vegetais e possui baixo valor comercial. Outro exemplo pode ser obtido da esterificação do ácido acético (HAc) com álcool benzílico (BzOH) para produção do acetato de benzila (AcBz), éster utilizado em cosméticos como antitranspirantes, loções corporais, sabonetes, cremes de barbear, *etc.*

Este trabalho tem como objetivo principal o estudo de materiais baseados no heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ em reações de esterificação. Para isto, utilizamos o ácido oleico como molécula prova na reação de esterificação com etanol e o ácido acético na reação com o álcool benzílico. Além disto, verificamos condições ideais para obter um maior rendimento nas reações estudadas.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. Heteropoliácidos

Dentre os catalisadores disponíveis, os heteropoliácidos (HPAs) têm se destacado em diversas reações, em particular na química fina. Os HPAs são polioxometalatos (POMs) que incorporam ânions (heteropoliânions). Dentre a grande variedade de HPAs, os mais importantes para a catálise são aqueles que pertencem a chamada série de Keggin.¹

Estão inclusos na série de Keggin os heteropoliânions (HPANs), cuja fórmula geral pode ser descrita como $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$, onde o heteroátomo X^{n+} pode ser um elemento do bloco p (P^{5+} ou Si^{4+}), e o átomo metálico M é um elemento de transição (W^{6+} ou Mo^{6+}). Apesar de diferentes heteroátomos X e átomos metálicos M em estruturas do ânion de Keggin, os compostos $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_4SiW_{12}O_{40}$ são os mais estudados nas últimas décadas e os mais acessíveis comercialmente.² O $H_3PW_{12}O_{40}$, denominado ácido 12-tungstosfosfórico ou H_3PW é a escolha natural devido a sua alta acidez.³

O heteropoliânion é a unidade principal dos HPAs, o qual possui diâmetro médio em torno de 1,2 nm e é definido como sua estrutura primária. A Figura 1 representa a estrutura poliédrica primária do ânion de Keggin para o H_3PW . A estrutura primária do ânion $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ é composta de 40 grupos fechados de átomos de oxigênio de quatro tipos: (i) 12 oxigênios terminais ligados a um W (O_a); (ii) 12 oxigênios entre os octaedros sendo compartilhados na mesma tríade W_3O_{13} (O_b); (iii) 12 oxigênios compartilhados entre as tríades (O_c); e (iv) 4 oxigênios internos ligando o P ao W (O_d).^{2,4}

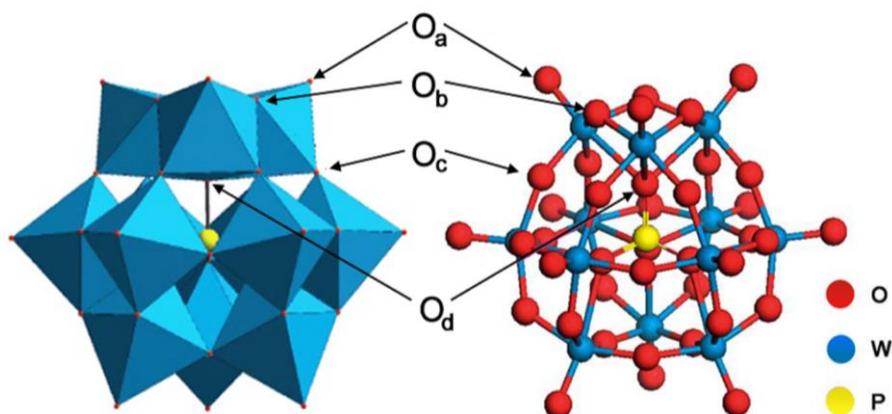


Figura 1 - Estrutura do ânion de Keggin do $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (estrutura primária): O_a , O_b , O_c e O_d mostram os quatro tipos de oxigênio na estrutura.²

Os HPAs apresentam propriedades de grande valor para a catálise, tais como, forte acidez de Brønsted, capacidade de catalisar reações redox reversíveis, alta solubilidade em água e em solventes orgânicos oxigenados, exibem uma alta estabilidade térmica no estado sólido, etc. Uma de suas desvantagens é que ele possui uma baixa área superficial. Por estes motivos, eles podem atuar tanto como catalisador homogêneo quanto heterogêneo.¹

Com o objetivo de torná-lo heterogêneo ele é muito vezes suportado em outros materiais como zircônia, alumina, sílica, carvão ativo, etc.^{1,3,4} A utilização destes suportes também pode ser utilizada para aumentar a área superficial do catalisador e aumentar a atividade catalítica.⁵ Por serem ácidos mais fortes, os HPAs têm um poder catalítico maior em comparação com H₂SO₄, SiO₂-Al₂O₃ e resinas de troca iônica.¹

2.1.1. Heterogeneização de HPAs

A imobilização do HPAs em um suporte com alta área superficial é desejável para aplicações catalíticas heterogêneas destes materiais. Por este motivo, diversos métodos de heterogeneização têm sido reportados na literatura nos últimos anos. Esses métodos podem ser divididos em dois grupos: (i) troca dos prótons do HPA por outros cátions (sal de HPA) e (ii) imobilização do HPA em suportes sólidos (HPA suportado). O primeiro método pode ser realizado por meio de precipitação ou hibridização. A imobilização em suportes sólidos pode ser feita por dispersão, encapsulação, funcionalização ou ancoramento.^{2,5}

Dentre os métodos mais antigos de preparação de catalisadores estão os métodos de precipitação, co-precipitação e impregnação.⁶ O método de impregnação é muito utilizado para heterogeneização de HPAs e foi utilizado para suportar HPW em diversos materiais, tais como, zeólitas, zircônia, peneiras moleculares, etc. A impregnação destes materiais demonstrou, em geral, melhorias em sua atividade catalítica.⁵

A impregnação consiste em um método onde um certo volume de solução contendo o precursor da fase ativa é colocado em contato com o sólido (suporte ou outra fase líquida ativa) que, posteriormente, é seco para remover o solvente. Existem duas variações deste método, que dependem do volume

de solução utilizada: impregnação por via úmida e impregnação por umidade incipiente.⁶

Na impregnação por via úmida, um excesso de solução é utilizado. Depois de um determinado tempo o excesso de solvente é removido. Na Impregnação por umidade incipiente, também chamada de impregnação capilar ou impregnação a seco, é utilizada uma solução de concentração apropriada próxima ao volume de poros do suporte. Depois desta impregnação é realizada uma secagem ou calcinação.⁶

2.2. Reações de Esterificação

A reação de esterificação consiste na formação de um éster a partir da reação entre ácidos carboxílicos e álcoois, conforme Figura 2. Esta reação foi descrita primeiramente por Emil Fischer e por isso é denominada esterificação de Fischer.⁷ A vantagem da reação de esterificação é a possibilidade de utilizar ácidos graxos ao invés de triglicerídeos. Além disto, o subproduto formado na reação é a água, diferentemente da transesterificação onde há formação de glicerina.

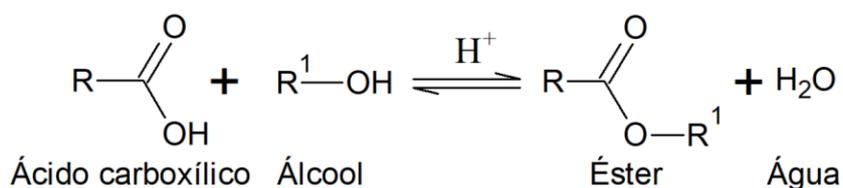


Figura 2 - Reação de esterificação de Fischer.

A reação deve ocorrer em solução ácida, tanto para catalisar a reação quanto para manter o ácido carboxílico em sua forma ácida, visto que, somente assim ele pode reagir como um nucleófilo. O equilíbrio pode ser deslocado no sentido da formação do éster quando há excesso do ácido carboxílico ou do álcool, ou ainda quando é realizada a remoção da água da mistura reacional.^{7,8}

A Figura 3 apresenta o mecanismo proposto para a reação catalisada por ácido. Os catalisadores ácidos tornam a carbonila mais eletrofílica por protonação com o oxigênio carbonílico e melhoram o grupo de saída por protonação.⁸

Um dos catalisadores muito utilizados é o ácido sulfúrico, um catalisador homogêneo. Além de ser um ácido forte ele atua como agente desidratante na

reação.⁸ A utilização de H₂SO₄ como catalisador ácido homogêneo apresenta algumas desvantagens: o catalisador não pode ser recuperado, limitando seu uso para um processo contínuo e o biodiesel obtido deve ser neutralizado no final da reação.⁹ Para superar isto, o uso de um catalisador sólido e que pode ser recuperado e reutilizado é exigido e tem sido foco de estudos.

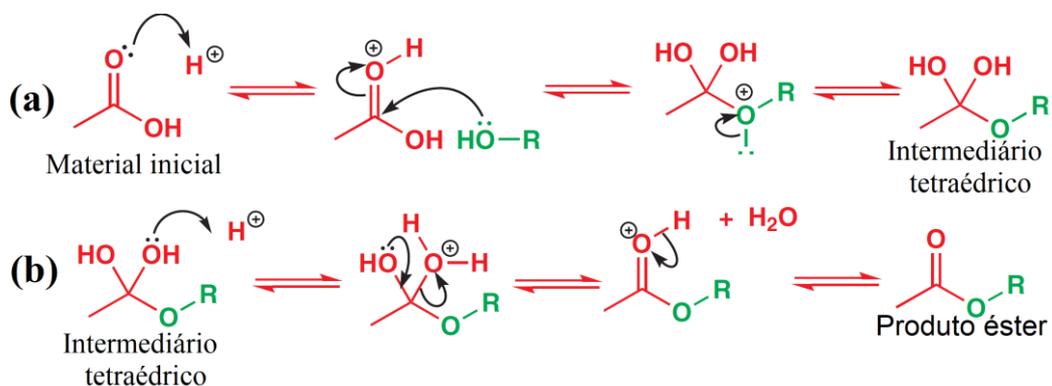


Figura 3 - Mecanismo da reação de esterificação de Fischer catalisado por ácido, adaptado da referência [8]: (a) formação do intermediário tetraédrico, (b) decomposição do intermediário tetraédrico.

A reação de esterificação de um ácido carboxílico com um álcool não pode ser catalisada por uma base porque a base desprotona o ácido carboxílico para formar um sal carboxilato que, geralmente, não reagem com nucleófilos. Apenas a reação inversa é possível: hidrólise de um éster. A reação de hidrólise alcalina de um éster para formar sais carboxilato é conhecida como saponificação e é processo usado para fazer sabão.⁸

As reações de esterificação são processos de extrema importância para a área de síntese orgânica, principalmente pela vasta aplicação dos produtos formados. Ésteres são utilizados como reagentes na síntese de fármacos, perfumes, flavorizantes, conservantes de alimentos, entre outros. A esterificação do ácido acético (HAc) com álcool benzílico (BzOH) tem sido bastante reportada na literatura nos últimos anos. O produto dessa reação, o acetato de benzila (AcBz) é de grande interesse para a indústria, pois é utilizado em cosméticos como aromatizante artificial, por exemplo, antitranspirantes, loções corporais, sabonetes, cremes de barbear, *etc.* Além disso, reações de esterificação também podem ser utilizadas para produzir biodiesel à partir da esterificação de matérias primas ricas em ácidos graxos livres (AGLs).

2.3. Catálise Heterogênea

Em geral, a catálise homogênea utilizada em processos de produção industriais leva a rendimentos mais altos. Porém, a utilização destes catalisadores apresenta alguns inconvenientes, tais como, maior quantidade de resíduos, não são ambientalmente amigáveis, corrosão dos materiais e ocorrência de reações secundárias indesejadas.^{3,10,11}

Para solucionar isto, a procura por catalisadores heterogêneos têm motivado diversos estudos onde se destacam os catalisadores heterogêneos ácidos. Dentre as vantagens da catálise heterogênea podemos citar: facilidade de separação e reciclagem do catalisador, ausência de problemas de corrosão, facilita a recuperação, a purificação de subprodutos e a viabilização da produção processo contínuo.^{10,12}

Catalisadores ácidos e básicos heterogêneos podem ser classificados como catalisadores de Brønsted ou de Lewis. O desempenho destes materiais está relacionado como a natureza dos sítios ácidos ou básicos neles encontrados. Catalisadores ácidos de Brønsted são mais ativos em reações de esterificação, em contrapartida catalisadores ácidos de Lewis são mais ativos em reações de transesterificação.¹¹

Para os catalisadores ácidos de Brønsted, homogêneos ou heterogêneos, o mecanismo consiste na capacidade destes catalisadores de protonar o grupamento carbonila dos materiais graxos, aumentando sua eletrofilicidade e tornando-o mais suscetível ao ataque nucleofílico do álcool, levando à formação de carbocátions, conforme Figura 4. A formação de uma espécie mais eletrofílica também ocorre com catalisadores ácidos de Lewis homogêneos e heterogêneos.^{10,11}

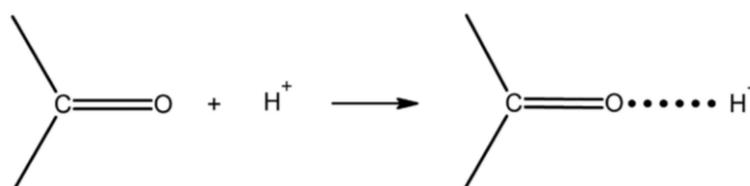


Figura 4 - Protonação do grupo carbonila de materiais graxos por um ácido de Brønsted-Lowry.¹⁰

2.3.1. Resinas

As resinas de troca iônica ou resinas trocadoras de íons (RTIs) são matrizes poliméricas insolúveis de alto peso molecular que contém grupos ionizáveis fixos em sua estrutura, através dos quais pode ocorrer a troca iônica. A troca iônica é um processo pelo qual os íons presos em um sólido poroso e essencialmente insolúvel são trocados por íons presentes em uma solução que é levada ao contato com o sólido. ³²

As resinas sintéticas trocadoras de íons foram inicialmente produzidas em 1935 e, desde então, encontraram amplas aplicações industriais. Catalisadores poliméricos como as resinas de troca iônica têm sido citados como catalisadores promissores em reações de esterificação. ^{12, 31, 32}

As cargas fixas no esqueleto polimérico podem ser positivas ou negativas, conferindo à resina a capacidade de trocar ânions ou cátions, respectivamente. As resinas trocadoras de cátions contêm grupos ácidos, enquanto as resinas trocadoras de ânions possuem grupos básicos. Todas essas resinas podem ser consideradas fracas ou fortes. ³¹

Os trocadores do tipo ácido forte apresentam grupos ácidos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}^+$) ligados à matriz polimérica, vide Figura 5, e têm aplicação mais ampla que os trocadores tipo ácido fraco, os quais devem sua ação a grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$). De forma similar, os trocadores de ânions tipo base forte possuem grupos amínicos quaternários [$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$], enquanto os do tipo base fraca contêm aminas secundárias ou terciárias. ³²

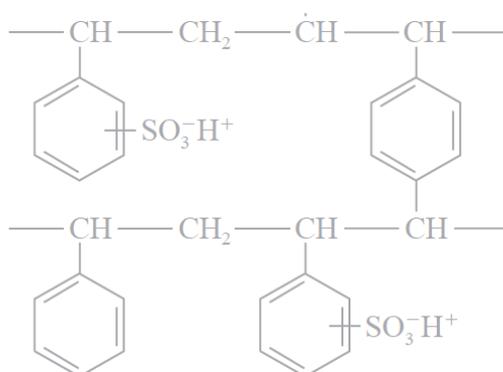


Figura 5 - Estrutura de uma resina trocadora de íons de poliestireno com ligações cruzadas. Resinas similares apresentam a substituição dos grupos $-\text{SO}_3\text{H}^+$ por grupos $-\text{COO}^-\text{H}^+$, $-\text{NH}_3^+\text{OH}^-$ e $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$, adaptado da referência [32].

Entre os catalisadores poliméricos mais utilizados estão as resinas de estireno-divinilbenzeno com grupos sulfônicos.^{12, 33} Essas resinas são normalmente preparadas em duas etapas. A primeira etapa consiste na síntese do copolímero de estireno/divinilbenzeno por meio de polimerização em suspensão. A funcionalização é produzida em uma segunda etapa, por sulfonação do copolímero.³³

Entre as características morfológicas que influenciam a atividade do catalisador sulfônico imobilizado em polímero estão a área específica, o volume de poros, o diâmetro médio de poro, inchamento percentual nas condições reacionais,³¹ ou ainda o teor de grupos sulfônicos incorporados.^{12, 33} Essas características dependem do tipo e quantidade dos diluentes, bem como do grau de ligações cruzadas. Diante disto, a morfologia destas resinas pode variar desde estruturas tipo gel até macroporosas.³³

As resinas de estireno-divinilbenzeno sulfonadas apresentam vantagens comparados a muitos ácidos sólidos inorgânicos, tais como facilidade de manuseio, uniformidade estrutural, alta abundância de sítios ácidos, além de possuírem alta atividade catalítica em meio aquoso e anidro. Por outro lado, as limitações incluem a intolerância a temperaturas superiores a 140-150 °C. Além disto, seus sítios ácidos são geralmente mais fracos do que os encontrados em zeólitas e catalisadores ácidos sólidos semelhantes.³⁴

2.4. Biodiesel no Brasil

Segundo a Resolução ANP n° 45, de 25.08.2014, o Biodiesel é definido por:

combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico".¹³

Os primeiros esforços para a criação de uma política de produção de biodiesel no Brasil surgiram em 2003, com a criação da Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel (CEIB) e do grupo gestor (GG) pelo governo federal. Em 2004, o governo federal lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), com o objetivo de introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira.¹⁴

A inserção do biodiesel na matriz energética brasileira ocorreu de fato em 2005, por meio da Lei nº 11.097/2005. Segundo esta lei, o biodiesel é definido por:

biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.¹⁵

A Lei nº 11.097/2005 tornou obrigatória a adição de biodiesel a todo diesel de origem fóssil comercializado no território nacional. O teor de adição foi sucessivamente ampliado, conforme a Tabela 1, chegando ao teor atual de 12%.

Tabela 1 – Evolução do percentual de teor de biodiesel presente no diesel fóssil no Brasil.¹⁴

Período	Teor de biodiesel
2003	Facultativo
Janeiro de 2008	2%
Julho de 2008	3%
Julho de 2009	4%
Janeiro de 2010	5%
Novembro de 2014	7%
Março de 2017	8%
Março de 2018	10%
Março de 2019	11%
Março de 2020	12%

No âmbito mundial as preocupações ambientais fortaleceram a busca por soluções alternativas ao consumo do petróleo. No Brasil, além das preocupações ambientais, a introdução do biodiesel na matriz energética tem como objetivo a inclusão social, o desenvolvimento regional e diminuir a dependência de importação do derivado fóssil, o diesel de petróleo.

O uso do biodiesel em um motor diesel convencional, quando comparado ao derivado fóssil, apresenta diversas vantagens: é renovável; reduz a emissão de poluentes como monóxido de carbono (CO) resultantes da combustão incompleta do diesel; possui teor médio de oxigênio em torno de 11% - as moléculas de oxigênio em sua estrutura promovem a combustão completa; é

virtualmente livre de enxofre e compostos aromáticos; e apresenta maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel comercial. ^{16,17}

Este panorama culminou para o aumento do consumo e, conseqüentemente, da produção de biodiesel no país. A Figura 6 mostra a evolução da produção anual, desde a sua introdução na matriz energética, de biodiesel (B100 – especificado conforme Resolução ANP nº 45/2014) de unidades produtoras autorizadas pela ANP.

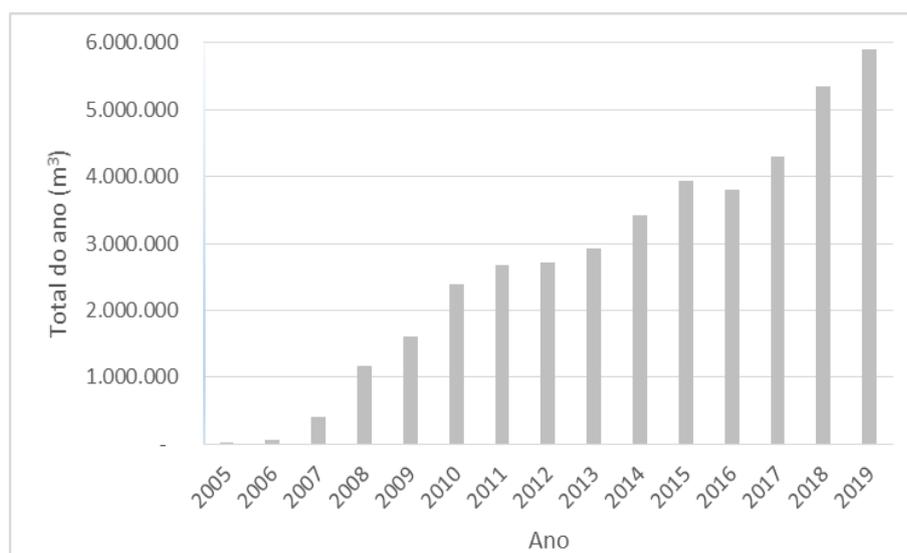


Figura 6 - Representação gráfica da produção de biodiesel anual do Brasil de 2005 a 2019.

Atualmente existem 51 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no Brasil. Essas plantas correspondem a uma capacidade total autorizada de 25918.26m³/dia. Apesar disso, a produção anual de biodiesel não se aproxima da capacidade autorizada. Em 2019, a capacidade nominal autorizada foi de cerca de 8.7 milhões de m³, enquanto que a produção anual foi de menos de 6 milhões de m³.¹⁸

A comercialização de biodiesel no Brasil ocorre por meio de leilões públicos organizados pela ANP. Estes leilões ocorrem para que haja a aquisição de biodiesel pelas refinarias e importadores de óleo diesel a fim de atender ao percentual mínimo que deve ser adicionado ao diesel fóssil conforme a legislação.

O incentivo a inclusão social para a produção de biodiesel é feito por meio do “Selo Combustível Social”, concedido pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA). Este selo é concedido aos produtores industriais de biodiesel que compram matérias primas preferencialmente da agricultura familiar em um percentual mínimo variável para cada estado.²⁰

As vantagens oferecidas para o detentores deste selo incluem a redução de impostos, especificamente do Pis/Pasep e da Cofins, a permissão para participação dos leilões de compra com os maiores lotes e melhores condições de financiamentos nos bancos públicos como BNDES, Banco da Amazônia (BASA), BNB e Banco do Brasil.^{20,21}

A produção de biodiesel para atender o mercado nacional e mundial pode representar geração de emprego e renda para a população. Estudos desenvolvidos pelos Ministério do Desenvolvimento Agrário, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Ministério da Integração Nacional e Ministério das Cidades mostram os benefícios da substituição de óleo diesel por biodiesel produzido com a participação da agricultura familiar na geração de empregos. Estes estudos sugerem que o biodiesel pode ser uma alternativa importante para a erradicação da miséria no país.²¹

2.4.1. Matérias Primas e Processos de Obtenção do Biodiesel

A transesterificação alcalina é atualmente o processo químico mais utilizado no Brasil para a produção de biodiesel, porém outros processos têm sido largamente estudados, tais como o craqueamento térmico, transesterificação enzimática, transesterificação supercrítica, hidroesterificação e esterificação de borras ácidas.¹⁶

Dentre os fatores que diferem cada método podemos citar: a matéria prima a ser utilizada, tipo de catalisador (homogêneo ou heterogêneo), rendimento, subprodutos e resíduos gerados. Estes fatores influenciam diretamente na viabilidade econômica de cada método, o que representa o motivo do crescente número de estudos relacionados a produção de biodiesel.

Todas as substâncias que contém triacilgliceróis (TAGs) ou triglicerídeos podem, a princípio, ser usadas para produção de biodiesel. Os TAGs são encontrados em óleos vegetais e gorduras animais, além de óleos e gorduras

residuais. Além disto, os ácidos graxos (AGs) também são matéria-prima para a produção de biodiesel.¹⁶

Assim, poderiam constituir matéria-prima para a produção de biodiesel os óleos das seguintes espécies vegetais: amendoim, milho, soja, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, baga de mamona, semente de colza, semente de maracujá, semente de pinhão manso, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas. Recentemente, tem sido investigado também o óleo proveniente de algas e fungos.²²

Dentre os óleos e gorduras animais que constituem potencial matéria-prima para produção de biodiesel podemos citar: sebo bovino, óleos de peixes, óleo de mocotó, banha de porco, gordura de galinha, entre outras matérias graxas de origem animal.^{16,22}

Além de óleos e gorduras virgens, também constituem matéria-prima para produção de biodiesel os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais. Neste caso incluímos óleos residuais de fritura e esgotos municipais – possuem uma nata sobrenadante rica em matéria graxa. Outro material rico em ácidos graxos e que se constitui foco deste estudo são as borras ácidas.¹⁶

Os óleos e gorduras pertencem a classe dos lipídios, cuja principal característica é serem hidrofóbicas. As gorduras são ésteres de ácidos graxos com glicerol. Quando ela está no estado líquido é conhecido como óleo. Nos óleos e gorduras naturais os AGs ocorrem principalmente como ésteres, que podem estar sob a forma esterificada denominado Ácidos Graxos Livres (AGLs).^{23,24}

Os AGs podem ser encontrados nos óleos e gorduras em sua forma livre ou, preferencialmente, combinado. Na forma combinada, seus derivados são normalmente encontrados como monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos e fosfatídeos. Uma fonte oleaginosa costuma ter mais de 10 ácidos graxos diferentes, os quais se encontram randomicamente ligados a glicerina. Além disto, existe uma quantidade muito grande de derivados de

AGs. Estes compostos constituem usualmente mais de 90% dos óleos e gorduras, podendo ser encontrados outras substâncias lipídicas como esteróis, carotenoides e ceras, além de outras substâncias não lipídicas.²³

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia longa obtidos pela hidrólise de óleos e gorduras. Eles possuem, em geral, cadeias não ramificadas e um número par entre 12 a 20 átomos de carbono, podendo incluir uma ou mais ligações duplas.⁷ A Figura 7 mostra os principais AGs presentes na natureza, os quais estão presentes na maioria dos óleos e gorduras.²³

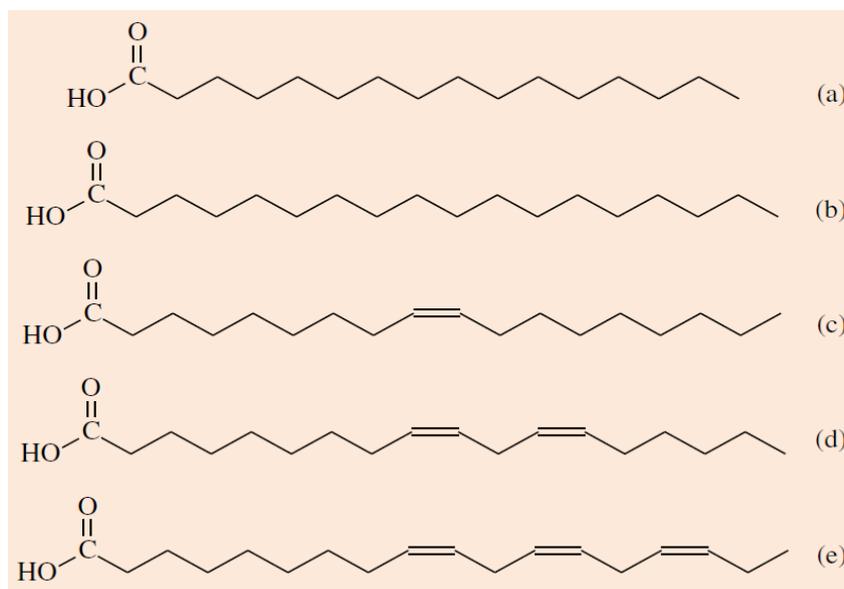


Figura 7 – Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras: (i) saturados (a, palmítico 16:0 e b, 18:0); (ii) insaturados (c, oleico 18:1 d, linoleico 18:2 e e, linolênico 18:3).²³

Os ácidos graxos variam em relação ao comprimento da cadeia, grau de insaturação ou presença de outras funções químicas. A composição de AGs influencia no éster obtido. A Tabela 2 apresenta a composição em AGs de alguns dos óleos vegetais.²⁵

Os triacilgliceróis são ésteres do álcool glicerol com ácidos graxos. Em óleos brutos, os TAGs representam normalmente 95-97% do total, enquanto que óleos refinados podem conter mais de 99%.^{24,26} Os fosfatídeos são compostos derivados dos TAGs onde pelo menos um ácido graxo é substituído pelo ácido fosfórico ou um derivado.²³

Tabela 2 – Composição química em ácidos graxos de óleos vegetais (%).²⁵

Óleo Vegetal	Palmítico 16:0	Estereárico 18:0	Palmitoléico 16:1	Oléico 18:1	Linoléico 18:2	Outros ácidos
Soja	11,0	2,0	-	20,0	64,0	3,0
Sebo	29,0	24,5	-	44,5	-	-
Côco	5,0	3,0	-	6,0	-	65,0
Oliva	14,6	-	-	75,4	10,0	-
Amendoim	8,5	6,0	-	51,6	26,0	-
Algodão	28,6	0,9	0,1	13,0	57,2	0,2
Milho	6,0	2,0	-	44,0	48,0	-
Avelã	4,9	2,6	0,2	81,4	10,5	0,3
Colza	3,5	0,9	0,1	54,1	22,3	9,1
Girassol	6,4	2,9	0,1	17,7	72,8	0,1

O clima tropical e subtropical e a extensa área de terra cultivável do país favorece uma grande variedade de matérias-primas para a extração de óleos vegetais no país.¹⁶ Dentre estes, a soja se destaca como a oleaginosa mais utilizada para produção de biodiesel. O Brasil é o segundo maior produtor de soja do mundo, sendo superado apenas pelos EUA. Na safra 2018/2019, houve uma produção mundial de 362.075 milhões de toneladas de soja. Desse total, 123.664 milhões de toneladas foram produzidas nos EUA e 114.843 milhões de toneladas no Brasil.²⁷

Outra matéria-prima essencial a produção de biodiesel é o álcool. Geralmente utiliza-se metanol ou etanol. A transesterificação realizada na presença de metanol é mais vantajosa, pois há maior eficiência na reação. Por outro lado, o etanol torna-se vantajoso por apresentar baixa toxicidade e pode ser produzido a partir de fontes renováveis.²⁸ No Brasil, o etanol é um álcool mais barato que o metanol devido à sua alta produção a partir da biomassa da cana-de-açúcar. Assim, o biodiesel produzido com etanol pode ser visto como um combustível totalmente renovável.

2.4.2. Matéria Prima Alternativa: Borra Ácida

A borra ácida é o principal subproduto da indústria de refino de óleos vegetais e é uma matéria-prima potencial para a produção de biodiesel. Para

este fim, são estudadas reações de esterificação da borra ácida de soja^{9, 12, 29}, coco e palma¹².

A borra ácida é uma emulsão alcalina contendo cerca de 50% de água, ácidos graxos livres, fosfatídeos, triglicerídeos, pigmentos e outros compostos não polares menores. Este subproduto é gerado a uma taxa de cerca de 6% do volume de óleo refinado, contendo cerca de 35% de AGs e seu valor comercial é de cerca de 1/10 do preço do óleo vegetal bruto. A quantidade exata de AGs gerada depende da qualidade do óleo refinado, especialmente do teor de AGLs e fosfatídeos, bem como da eficiência do refino.^{9, 29}

A borra ácida também pode ser comercializada na forma de óleo ácido. Ele é obtido a partir de processamento industrial, em que o ácido sulfúrico e o vapor são utilizados para promover a hidrólise ácida parcial ou remoção das ligações de TAGs. A emulsão da borra ácida é destruída resultando em separação de duas fases: uma aquosa e uma oleosa. A camada oleosa é denominada óleo ácido e é uma fonte de ácido graxo industrial.²⁹ Geralmente o teor de AGs alcançado é de 95% e ele não é comercializado se o teor de AGs for abaixo de 85%.⁹

Atualmente, o custo de produção de biodiesel via transesterificação alcalina ainda é elevado, principalmente devido ao uso de óleos vegetais refinados. O uso de matérias primas mais baratas são uma alternativa atraente para tornar o processo economicamente viável e, ainda, reaproveitar resíduos energéticos. Desse modo, o biodiesel obtido a partir de matérias primas como a borra ácida pode apresentar benefícios ambientais e econômicos, possibilitando assim que sua produção se torne mais competitiva.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal a aplicação de materiais baseados no heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ em reações de esterificação.

3.1. Objetivos Específicos

- Caracterização de um material heterogêneo baseado na interação entre o heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ e um *cluster* de zircônio(IV) por técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX/EDX).
- Estudo das condições ideais de reação (temperatura, quantidade de catalisador e tempo) para obter um maior rendimento em reação de esterificação do ácido acético (HAc) com álcool benzílico (BzOH).
- Aplicação de uma resina de troca iônica na reação de esterificação do ácido oleico com etanol para produzir biodiesel.
- Estudo das condições ideais de reação (temperatura, quantidade de catalisador e tempo) para obter um maior rendimento na conversão.
- Modificação da resina com HPW para melhorar sua atividade na reação de esterificação estudada.

4. EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes

- Ácido Oléico, $C_{18}H_{34}O_2$, Dinâmica, 90%;
- Ar sintético 5.0, $N_2 + O_2$, White Martins, $\geq 99,999\%$;
- Etanol, CH_3CH_2OH ou EtOH, Dinâmica, 99,8%;
- Peneira molecular 3A, 4-8 mesh, Sigma-Aldrich;
- Resina de troca-iônica Dowex[®] 50WX8, forma protônica (grupo funcional ácido sulfônico), 200-400 mesh, matriz de estireno-divinilbenzeno com 8% de cross-linkage, Sigma-Aldrich.
- Ácido 12-tungstosfosfórico hidratado, $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, pureza $\geq 99,9\%$, Vetec;
- Ácido acético, CH_3COOH , 99,7%, Vetec;
- Álcool benzílico, $C_6H_5CH_2OH$, 99,7%, Quimex;
- Oxidoreto de zircônio octahidratado, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, 98%, Sigma-Aldrich;

4.2. Síntese do Catalisador Baseado em Zircônio(IV) e HPW

Dissolveu-se 0,0140 g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ e 1,00 g de $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ (HPW) em etanol. A solução foi mantida em um béquer sob agitação constante durante todo o processo à temperatura ambiente durante 60 min. O sistema foi mantido em geladeira até precipitação e o material obtido identificado como ZrPW. Este material foi aquecido a 1000 °C para ser analisado por FRX/EDX.

4.3. Impregnação da Resina com HPW

Para a impregnação da resina com HPW utilizamos a metodologia de impregnação incipiente. A resina Dowex 50WX8 (identificada como R) foi seca em microondas, depois pesada (0,265 g) e, em seguida, adicionou-se gota a gota, uma solução de 0,055 g de HPW em 0,5 mL de água. O cadinho contendo o material foi fechado com parafilme e armazenado por 3 dias. O material obtido foi identificado como R-HPW.

4.4. Técnicas de Caracterização

4.4.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Varian 640-IR com detector DTGS. Para a caracterização estrutural dos catalisadores foi utilizada uma mistura contendo 1% de amostra em KBr seco. Foram utilizadas 128 varreduras com resolução espectral de 4 cm^{-1} na região do infravermelho médio ($4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$).

4.4.2. Análise Elementar por CHN

A análise de carbono e hidrogênio foi realizada em um equipamento da Perkin Elmer, modelo 2400 Series II CHN/S. O equipamento foi ajustado para análises sucessivas de carbono e hidrogênio utilizando acetanilida como padrão.

4.4.3. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX)

Os dados de FRX/EDX foram obtidos utilizando-se um espectrômetro Shimadzu, modelo EDX-720, com tubo de raios X de ródio (Rh). As medidas foram realizadas sob vácuo em um porta-amostra coberto com polipropileno e a quantificação dos elementos foi realizada por um método quali-quantitativo.

4.4.4. Análise Térmica (TG/DTG)

As curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) foram obtidas em um analisador termogravimétrico DTG-60H da Shimadzu. A análise foi conduzida em atmosfera de ar sintético (30 mL min^{-1}), da temperatura ambiente até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

4.5. Reação de Esterificação

Os catalisadores foram avaliados em reações de esterificação conduzidas em um sistema contendo reator de vidro, aquecimento e agitação, vide Figura 8. Todas as reações de esterificação foram realizadas sem réplicas. O material ZrPW foi avaliado na reação de esterificação do ácido acético (HAc) com álcool benzílico (BzOH) e a resina modificada com HPW, assim como a resina pura, foram avaliadas na reação de esterificação do ácido oleico com etanol.

Na reação de esterificação do HAC os parâmetros variados foram a razão molar HAC:BzOH (1:1, 1:2 e 2:1), a massa de catalisador (10, 15 e 20% em relação à massa de HAC) e a temperatura (60, 80 e 100 °C), sendo o tempo mantido constante por 60 min.

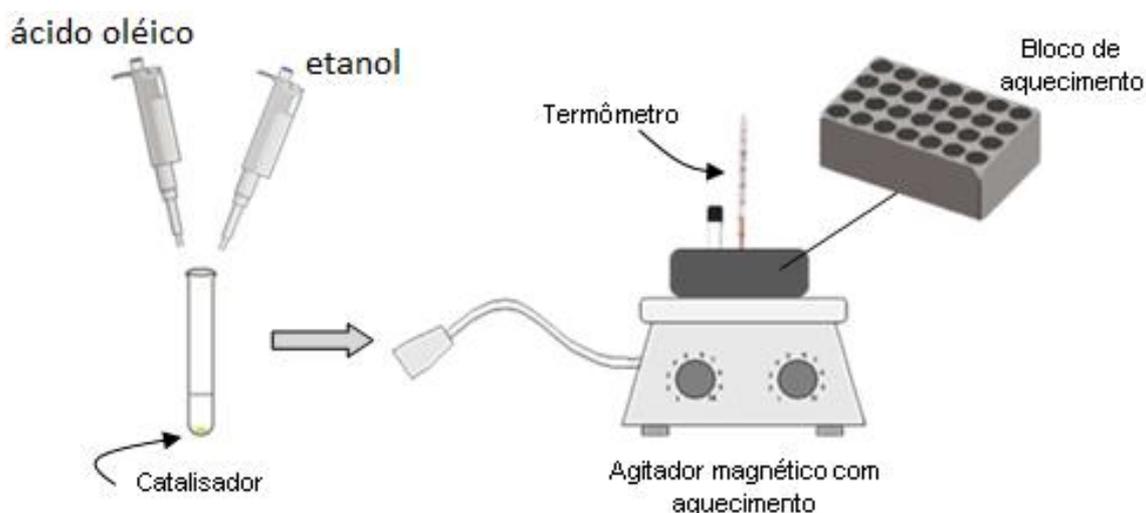


Figura 8 – Sistema dos testes catalíticos na reação de esterificação, adaptado da referência [35].

Na reação para produzir biodiesel, o ácido oleico foi utilizado como molécula prova, visto que a borra ácida é uma mistura de AGLs. A razão molar foi mantida constante em 1:6 (ácido oleico:etanol), sendo variados a temperatura (80 e 100 °C), a quantidade de catalisador (10 e 20% em relação à massa do ácido oleico) e o tempo reacional (1, 2, 3 e 4 h).

4.5.1. Quantificação da Reação

As amostras das reações foram analisadas por RMN de ^1H em um equipamento da Varian de 300 MHz, modelo Mercury Plus, com duração de pulso de $4,9 \mu\text{s}$ ($\pi/4$), intervalo entre pulsos de 1,36 s e 16 varreduras. O solvente utilizado foi clorofórmio deuterado e os espectros foram referenciados com tetrametilsilano (TMS).

Na reação de esterificação do HAC, a determinação da conversão (%C) em acetato de benzila (AcBz) foi feita utilizando-se a Equação 1:

$$\%C = \frac{A_{BzOH}}{(A_{BzOH} + A_{AcBz})} \times P\% \quad (\text{Equação 1})$$

onde A_{BzOH} e A_{AcBz} correspondem às áreas dos hidrogênios dos grupos α -CH₂ em 4,64 e 5,10 ppm, respectivamente. P será 100 para reações sem excesso de álcool (*i.e.*, com razão molar ácido:álcool 2:1 e 1:1) e 200 com excesso de álcool (razão molar ácido:álcool 1:2).

A conversão do ácido oleico em oleato de etila (%C_{OE}) foi determinada de acordo com a Equação 2.³⁶

$$\%C_{OE} = (I_{OE}/I_{\alpha C}) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

onde I_{OE} = integração dos hidrogênios metilênicos do grupo -OCH₂CH₃ entre 4,05 e 4,20 ppm e $I_{\alpha C}$ = integração dos hidrogênios metilênicos do carbono α entre 2,20 e 2,35 ppm.

5. RESULTADOS & DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos Catalisadores

5.1.1. Caracterização do Material ZrPW

Ao realizar a síntese do material identificado com ZrPW, o objetivo seria a obtenção do sal $Zr_3(PW_{12}O_{40})_4$, com substituição total dos prótons da estrutura do HPA por cátions de zircônio(IV). No entanto, o cátion Zr^{4+} somente é estável em condições muito ácidas e em valores de pH menores que zero. Além disso, a formação de complexos de hidróxido mononucleares é observada apenas em soluções com concentrações de zircônio menores que $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Em concentrações mais altas ou em valores de pH maiores que zero, o íon Zr^{4+} solvatado, $[Zr(H_2O)_8]^{4+}$, hidrolisa formando as espécies $[Zr(H_2O)_7(OH)]^{3+}$ e $[Zr(H_2O)_6(OH)_2]^{2+}$. A condensação do último complexo leva à formação de um *cluster* tetrâmero cíclico, de fórmula $[Zr_4(H_2O)_{16}(OH)_8]^{8+}$, apresentado na Figura 9.³⁷ No *cluster*, os átomos de Zr^{4+} estão ligados através de grupos OH^- ponte, sendo a coordenação finalizada por 4 moléculas de H_2O .³⁸

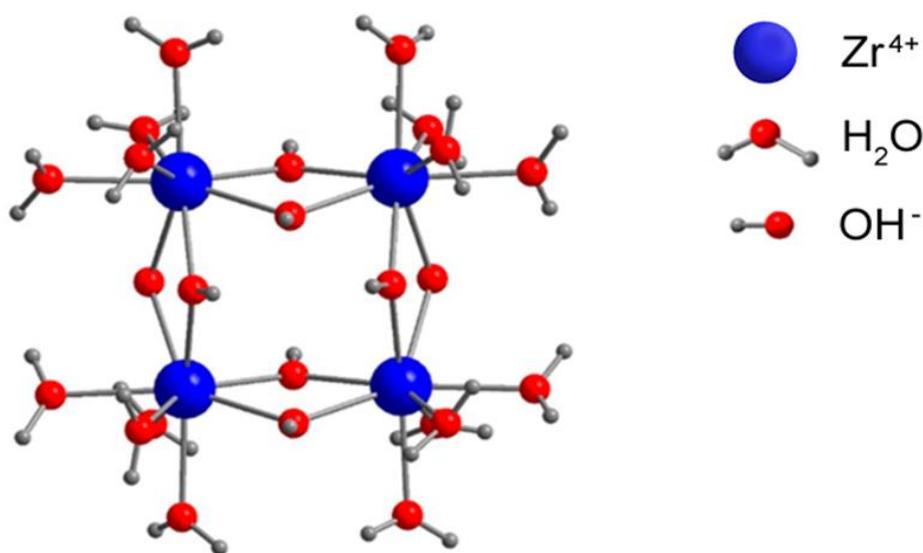


Figura 9 – *Cluster* tetrâmero $[Zr_4(H_2O)_{16}(OH)_8]^{8+}$ modificado de Hennig e colaboradores.³⁸

Para quantificação da amostra, o material ZrPW foi calcinado a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ para obtenção dos óxidos ZrO_2 e WO_3 . Em seguida, a amostra calcinada foi

analisada por FRX/EDX e os dados obtidos em porcentagem dos óxidos foram convertidos em porcentagem do *cluster* e de $PW_{12}O_{40}^{3-}$ (Tabela 3).

Tabela 3 – Porcentagem teórica e experimental para o material ZrPW1.

Composto	Teórico (%)	Experimental (%)
$[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$	8,61	8,61
$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$	91,38	91,39

A análise mostrou que o material apresenta a composição $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]_{2,747}H_{2,024}(PW_{12}O_{40})_8$, indicando que a substituição dos prótons não foi total. Esse fato pode ser explicado pela hidratação do HPW comercial. Como a quantidade de água associada ao HPW não foi determinada experimentalmente, a massa de HPW utilizada no procedimento de síntese foi menor do que a calculada ao considerar o HPW anidro. A Tabela 3 mostra os valores experimentais e os calculados teoricamente.

A análise por FTIR foi utilizada para evidenciar se a estrutura de Keggin no material preparado foi mantida após o procedimento de síntese. No espectro de FTIR do ZrPW1, apresentado na Figura 10, as bandas de impressão digital do ânion de Keggin foram observadas entre 1200 e 400 cm^{-1} .

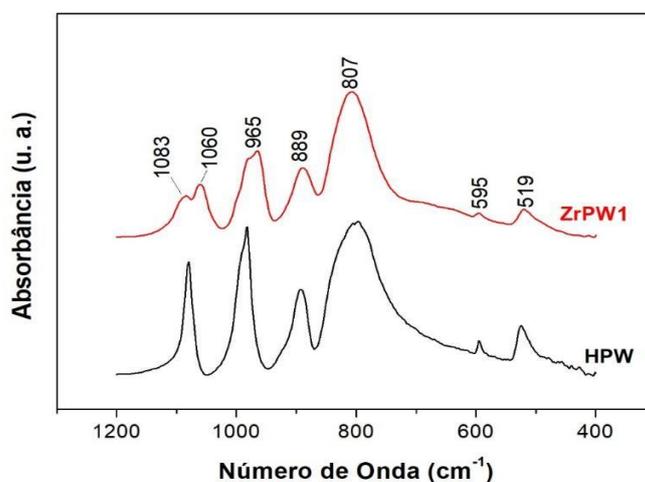


Figura 10 – Espectro de FTIR das amostras ZrPW e HPW.

5.1.2. Caracterização da Resina de troca iônica

A resina utilizada neste trabalho apresenta uma cadeia carbônica formada pelo copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado, ou seja, apresenta o forte grupo ácido $-\text{SO}_3\text{H}$, vide Figura 5.

Uma combinação de técnicas de caracterização foi utilizada por Melo³⁷ para obter a composição elementar do material estudado. O teor de água presente no material foi determinado por TG, o percentual de carbono e hidrogênio foi quantificado através da técnica de CHN e, por fim, utilizou-se a técnica de FRX/EDX para determinar o elemento S.⁴² A combinação dos resultados experimentais obtidos por CHN, TG e FRX/EDX, somado ao valor teórico de oxigênio esperado para o grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ na resina, levou a uma análise elementar completa da resina, tanto na sua forma hidratada quanto anidra, vide Tabela 4.⁴²

Tabela 4 – Análise elementar da Resina R.⁴²

	Elementos (% m/m)				
	C ^a	H ^b	S ^c	O ^d	H ₂ O ^e
Hidratada	26,73	2,12	9,76	14,61	49,33
Anidra	52,75	4,18	19,26	28,84	-
	Elementos (razão molar) ^f				
Anidra	7,31	6,90	1,00	3,00	-

^a Valor determinado por CHN. ^b Valor determinado por CHN subtraído a %H da água. ^c Valor determinado por FRX/EDX. ^d Valor teórico calculado a partir da %S. ^e Valor determinado por TG. ^f Normalizado com respeito ao S.

A razão molar calculada para a resina anidra mostra uma proporção de 7,31:1 de carbono:enxofre, evidenciando uma alta densidade de sítios ácidos $-\text{SO}_3\text{H}$ na rede polimérica. Em adição, Melo⁴² reportou através de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) que a resina R apresenta pérolas em formato esférico, com superfície lisa e com diâmetro médio de 59,26 μm , ou seja, dentro da faixa de 200 a 400 mesh (74 a 37 μm) descrita pelo fabricante do material.

5.2. Testes Catalíticos

5.2.1. Esterificação do Ácido Acético

Como a esterificação é uma reação de equilíbrio, deve-se colocar um dos reagentes em excesso, pois se as proporções de álcool e ácido forem iguais a reação atinge o equilíbrio com o consumo de 2/3 dos reagentes. Dessa forma, a proporção entre o HAc e o BzOH foi o primeiro parâmetro a ser estudado. Os testes iniciais foram realizados utilizando razões molares 1:1, 1:2 e 2:1 (ácido:álcool). Outras condições foram mantidas constantes, *i.e.*, duração de 60 min, temperatura de 60 °C e 10% de catalisador em relação à massa do HAc. Os resultados para o catalisador ZrPW estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Conversão do catalisador ZrPW1 nas razões molares 1:1, 1:2 e 2:1 (HAc:BzOH), a 60°C, utilizando 10% de catalisador em 60 min de reação de esterificação do ácido acético com álcool benzílico.

Razão Molar (HAc: BzOH)	Conversão (%)
1:1	38,1
1:2	55,6
2:1	44,5

Os resultados obtidos mostram que a variação da razão molar possui grande influência na conversão em AcBz. A maior conversão (55,6%) para o ZrPW foi com excesso de álcool (1:2).

A temperatura foi o segundo parâmetro a ser estudado. Os testes foram feitos variando 20 e 40 °C acima da temperatura padrão (60 °C) a fim de verificar a influência na conversão em AcBz. Outras condições foram mantidas constantes, *i.e.*, razão molar 1:2 (ácido:álcool), duração de 60 min e 10% m/m de catalisador em relação ao HAc. Em seguida, foi verificada a influência da variação da quantidade de catalisador para a conversão em AcBz. As quantidades utilizadas nos testes foram 10, 15 e 20% (m/m) de sólido em relação à massa de HAc. Assim como nos testes anteriores, outras condições

foram mantidas constantes, *i.e.*, razão molar 1:2 (ácido:álcool) para o catalisador baseado em Zr (IV), duração de 60 min e temperatura de 100 °C. A Figura 11 exibe a variação dos parâmetros temperatura e quantidade de catalisador para o catalisador baseado em zircônio (IV) na conversão do BzOH. Os resultados mostraram que os melhores valores de conversão (100%) foram obtidos utilizando-se 20% m/m de catalisador em relação ao HAc e temperatura de 100 °C.

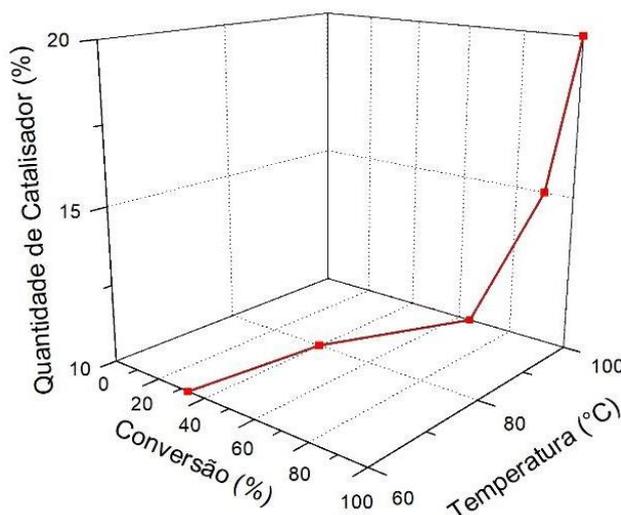


Figura 11 – Variação dos parâmetros de temperatura e de quantidade de catalisador para o material de zircônio(IV).

O catalisador ácido protona reversivelmente uma pequena porcentagem das moléculas de ácido carboxílico, tornando-os extremamente suscetíveis ao ataque, mesmo por um nucleófilo fraco como um álcool.⁸ Por isto, o aumento da quantidade de catalisador resulta em um aumento da conversão na reação de esterificação.

5.2.2 Esterificação do Ácido Oleico

Primeiramente, foram realizados testes com a resina R para verificação da melhor condição de temperatura reacional na reação de esterificação utilizando etanol em uma razão molar fixa de 1:6 (óleo:álcool) durante 1 h. A partir da Tabela 6 foi possível concluir que o catalisador obteve um melhor rendimento na temperatura de 100 °C. Dessa forma, os testes de tempo de reação e quantidade de catalisador seguiram com a temperatura fixa em 100 °C.

Tabela 6 - Conversão utilizando a Resina R como catalisador, na razão molar fixa de 1:6 (óleo:álcool), utilizando 10% de catalisador em 60 min de reação de esterificação do ácido oleico com etanol.

Temperatura (°C)	Conversão (%)
80	10,2
100	19,5

A porcentagem de catalisador foi variada de 10 para 20% e a reação foi submetida nas mesmas condições descritas anteriormente durante 1 h a fim de verificar a melhor relação de catalisador. O resultado obtido com 20% de catalisador foi de 29,5% (Tabela 7), 10% a mais que a reação com 10% de catalisador, fazendo com que os testes seguintes fossem conduzidos com uma quantidade mais elevada do catalisador.

Após os testes de temperatura e quantidade de catalisador, o ácido oleico foi submetido a reações em tempos de 1, 2, 3 e 4 h utilizando 20% de catalisador. Os dados de conversão estão expressos na Tabela 7.

Tabela 7 - Conversão utilizando a Resina R como catalisador, na razão molar fixa de 1:6 (óleo:álcool), utilizando 20% de catalisador em reação de esterificação do ácido oleico com etanol a 100 °C.

Tempo (horas)	Conversão (%)
1	29,5
2	37,8
3	58,2
4	59,2

Portanto, as melhores condições de reação de esterificação do ácido oleico com etanol com razão molar fixa de 1:6 (óleo:álcool) foram: (i) temperatura em 100 °C; (ii) 20% de catalisador e (iii) reação conduzida durante 3 h.

A resina R modificada com o ácido fosfotungstíco (R-HPW) apresentou 17% m/m do HPW impregnado na resina. A reação de esterificação foi

conduzida nas condições ótimas determinadas para a resina R, ou seja, utilizando 20% de catalisador a 100 °C. Nessas condições obteve-se uma conversão de 93,3% do ácido oleico em biodiesel após 1 h.

Em uma reação de esterificação do ácido oleico com etanol, conduzida a uma razão molar de 1:6, a 100°C, por 6h, foi obtida uma conversão de 2,0% por Ghesti.⁵³ Comparado a este resultado, a utilização da resina como catalisador foi satisfatória. Além disto, a impregnação da resina com HPW apresentou alta conversão nos primeiros testes de reação indicando que este catalisador pode ser promissor na produção de biodiesel via esterificação.

Oliveira realizou estudos de aplicação de HPW suportado em zircônia na reação de esterificação do ácido oleico com etanol. Neste estudo foram preparados catalisadores com diferentes teores de HPW em massa suportado em zircônia. As reações de esterificação foram realizadas em condições de refluxo a uma temperatura entre 90 e 100°C, com razão molar 1:6 e utilizando 10% de catalisador. Os resultados obtidos demonstraram conversão de 5,0% sem adição de catalisador e de 88,0% utilizando o catalisador 20%HPW/ZrO₂ após 4h de reação.⁵⁴

Apesar de o método de preparação do catalisador baseado em HPW e zircônia diferir do método utilizado por Oliveira, a partir dos resultados obtidos na reação de esterificação do ácido acético com álcool benzílico, podemos notar que o catalisador ZrPW pode ser promissor na reação de esterificação do ácido oleico com etanol.

6. CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS

Materiais baseados em heteropoliácidos foram preparados, caracterizados e aplicados em reações de esterificação. Para o material ZrPW, sua fórmula química, elucidada por dados de FRX/EDX, foi $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]_{2,747}\text{H}_{2,024}(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_8$. Além disso, dados de FTIR evidenciaram que a estrutura de Keggin foi mantida após a síntese do material. Os resultados dos testes catalíticos demonstraram que a variação da razão molar influenciou de forma significativa na conversão. Para o ZrPW, o excesso de álcool (1:2) na reação de esterificação apresentou um melhor resultado de conversão (55,6%). Nas melhores condições de reação (20% m/m de catalisador, razão molar 1:2 e 100 °C) o ZrPW alcançou 100% de conversão após 1 h. A substituição de parte dos prótons da estrutura do HPW por *clusters* de Zr mostrou que o novo material possui comportamento de um catalisador heterogêneo nas reações de esterificação do ácido acético.

Os resultados dos testes catalíticos na esterificação do ácido oleico com etanol demonstraram que a resina R apresentou o melhor resultado de conversão (59,2%) com razão molar fixa de 1:6 a 100°C, utilizando 20% de catalisador e 3 h. A modificação da resina R com o ácido fosfotungstíco (HPW) resultou em 17% m/m de HPW impregnado e sua aplicação na reação de esterificação, utilizando as mesmas condições da resina R, apresentou uma conversão de 93,3% do ácido oleico em biodiesel após 1 h. Os resultados obtidos neste trabalho indicam uma grande potencialidade na aplicação desses materiais como catalisadores em reações de esterificação.

Sem adição de catalisador, a conversão obtida na reação de esterificação do ácido oleico com etanol obtida por Ghesti foi de 2,0% em condições semelhantes aquelas que realizamos os testes catalíticos. Em comparação a reação de esterificação do ácido oleico com etanol sem adição de catalisador, tanto a utilização da resina quanto da resina modificada com HPW apresentaram resultados satisfatórios, com destaque para este último, mesmo nos primeiros testes, indicando que o método de impregnação utilizado pode ser promissor para produzir um catalisador eficiente para a produção de biodiesel.

Apesar de o catalisador ZrPW ter sido aplicado apenas na reação de esterificação do ácido acético com álcool benzílico espera-se que sejam obtidos bons resultados de conversão para a reação de esterificação do ácido oleico com etanol utilizando este catalisador.

Diante disto, pretende-se estudar outros parâmetros para aplicação destes catalisadores baseados em HPW, resinas e zircônia na esterificação do ácido oleico com etanol a fim de verificar as melhores condições de reação. Além disto, pretende-se estudar outros fatores como possibilidade de reuso do catalisador, visto que o objetivo é a produção de um catalisador heterogêneo, além de testes com fluxo contínuo, estudo cinético da aplicação do catalisador e lixiviação do catalisador.

7. REFERÊNCIAS

1. Kozhevnikov, I. V. *Catalysis Reviews*, **1995**, 37:2, 311.
2. Lima, M. C. Síntese e Caracterização de Materiais Baseado em Heteropoliácido para Aplicação em Catálise. Tese (Mestrado em Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2019).
3. Oliveira, C. F.; Dezaneti, L. M.; Garcia, F. A. C.; de Macedo, J. L.; Dias, J.A.; Dias, S. C. L.; Alvim, K. S. P. *Applied Catalysis A: General*, **2010**, 372, 2, 153.
4. Scroccaro, K. I.; Tanobe, V. O. de A.; Côcco, L. C.; Yamamoto, C. I.; Wypych, F. *Quím. Nova*, **2012**, 35,7.
5. Rafiee, E.; Eavani, S., *RSC Adv.* **2016**, 6 (52), 46433-46466.
6. Deraz, N. M. J., *J. Ind. Environ Chem*, **2018**, 2(1), 19.
7. Carey, F. A. *Química orgânica*, vol. 2, 7th ed. AMGH: Porto Alegre, **2011**.
8. Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. *Organic Chemistry*, 2th ed. OXFORD: **2001**.
9. Park, J.; Kim, D.; Wang, Z.; Lee, J.; Park, S.; Lee, J. *KOREAN J CHEM ENG.*, **2008**, 25, 1350.
10. Cordeiro, C. S.; Silva, F. R. da S.; Wypych, F.; Ramos, L. P. *Quim. Nova*, **2011**, 34, 3, 477-486.
11. Di Serio, M.; Tesser, R.; Pengmei, L.; Santacesaria, E.; *Energy Fuels*, **2008**, 22, 207.
12. Reis, M. C.; Freitas, F. A.; Lachter, E. R.; Nascimento, R. S. V.; Poubel, R. L.; Borré, L. B. *Quím. Nova*, **2015**, 38, 10.
13. <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=ranp-45-2014>, acessado em abril de 2020.
14. <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/biodiesel-bio>, acessado em abril de 2020.
15. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm, acessado em abril de 2020.
16. Encarnação, A. P. G. Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, uma Avaliação Econômica. Tese (Mestrado em Ciências), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
17. Junior, O. da S. L. Avaliação do Potencial da Borra Ácida de Óleo de Palma para Obtenção de Biocombustível Alternativo. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2013.
18. <http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>, acessado em abril de 2020.
19. <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>, acessado em abril de 2020.
20. Mattei, L. *Revista Econômica do Nordeste*, **2010**, 41, 4, 732.
21. <https://www.biodieselbr.com/biodiesel/social/aspectos-sociais>, acessado em abril de 2020.

22. Tapanes, N. de la C. Om et al. *Acta Scientiae et Technicae* [S.l.], **2013**, 1, 1, 121.
23. Ramalho, H. F.; Suarez, P. A. Z.. *Rev. Virtual Quim.*, **2013**, 5 (1), 2-15.
24. Santana, M. C. A.; Rodrigues, J. F. H.; Cavali, J.; Bulcão, L. F. de A., *REDVET*, **2017**, 18, 8, 1-14.
25. Pinto, A.C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A. , et al.. *J Braz Chem Soc*, **2005**, 16, 1313.
26. Gioielli, L. A.. *Rev. Bras. Farmacogn.*, **1996**, 5, 2, 211.
27. <https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>, acessado em abril de 2020.
28. Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Brito, Y. C. *Rev. Virtual Quim.*, **2013**, 5 (1), 63.
29. Woerfel, J. B.. *JACOS*, **1981**, 58, 3, 1.
30. Mota, C. J. A.; da Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C, *Quim. Nova*, **2009**, 32, 3, 639.
31. Coutinho, F. M. B.; Rezende, S. M. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2001**, 11, 4, 222.
32. Skoog; West; Holler; Crouch. *Fundamentos de Química Analítica*, 8th ed. Thomson: **2005**.
33. Coutinho, F. M.B.; Aponte, M. L.; Barbosa, C. C. R.; Costa, V. G.; Lachter, E. R.; Tabak, D. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2013**, 12, 3, 141.
34. Hart, M.; Fuller, G.; Brown, D. R.; Dale, J. A.; Planta, S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, 182-183, 439.
35. Harmer, M. A.; Sun, Q.; *Appl. Catal., A*, **2001**, 221, 45.
36. Kouzu, M.; Nakagaito, A.; Hidaka, J.-S.; *Appl. Catal., A* **2011**, 405, 36.
37. Walther, C.; Rothe, J.; Fuss, M.; Buchner, S.; Koltsov, S.; Bergmann, T., *Anal. Bioanal. Chem.* 2007, 388 (2), 409-31.
38. Hennig, C.; Weiss, S.; Kraus, W.; Kretzschmar, J.; Scheinost, A. C., *Inorg. Chem.* 2017, 56 (5), 2473-2480.
39. Mosaddegh, E.; Islami, M. R.; Hassankhani, A., *Arab. J. Chem.* 2012, 5 (1), 77-80.
40. Brown, G. M.; Noe-Spirlet, M.-R.; Busing, W. R.; Levy, H. A., *Acta Crystallogr. B* 1977, 33 (4), 1038-1046.
41. Mioč, U. B.; Dimitrijević, R. Ž.; Davidović, M.; Nedić, Z. P.; Mitrović, M. M.; Colomban, P., *J. Mater. Sci.* 1994, 29 (14), 3705-3718.
42. Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Parente, V. C. I.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *Appl. Catal. A*, **2009**, 355, 139.
43. Hart, M.; Fuller, G.; Park, C.; Keane, M. A.; Dale, J. A.; Fougret, C. M. ; Cockma, R. W.; *Catal. Lett.* **2001**, 72, 3.
44. Melo, L. R.; *Síntese e Caracterização de Óxidos Metálicos Esféricos Hierárquicos*, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasília, 2019.
45. Lopes, R. V. V.; *Poliuretanas Obtidas a Partir dos Óleos de Linhaça (Linum usitatissimum) e Maracujá (Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Degener) –*

- Preparação e Caracterização*, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
46. Wunderlich, B.; *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, 1a ed., Springer: New York, 2005.
 47. Ning, T. X.; *Sulfonic Acid Catalysts Based on Porous Carbons and Polymers*, Tese de Doutorado, National University of Singapore, Singapura, 2009.
 48. Durval, C.; *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, 2a ed., Elsevier: Amsterdã, **1963**.
 49. Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E.; *Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*, E-papers: Rio de Janeiro, 2001.
 50. Misono, M., Chem. Commun. 2001, (13), 1141-1152.
 51. Misono, M., Stud. Surf. Sci. Catal. 1985, 20, 147-156.
 52. Misono, M.; *Mol. Eng.* **1993**, 3, 193.
 53. Ghesti, G. F. *Preparação e Caracterização de Catalisadores para Produção de Biocombustíveis*. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
 54. De Oliveira, C. F.. *Preparação, Caracterização e Aplicação de H₃PW₁₂O₄₀ Suportado em Zircônia*. Tese de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.